

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008464

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-131619
Filing date: 27 April 2004 (27.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 4月27日

出願番号 Application Number: 特願2004-131619

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

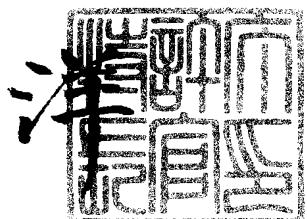
出願人 Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

J P 2004-131619

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2005年 6月15日

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1034789
【提出日】 平成16年 4月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01D 53/94

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 三浦 真秀

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 久野 央志

【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100123593
【弁理士】
【氏名又は名称】 関根 宣夫

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008268
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0306635

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

第1の金属酸化物を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、前記中心部と前記外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなり、且つ前記第2の金属酸化物の一次粒子径が、前記第1の金属酸化物の一次粒子径よりも小さい、金属酸化物粒子。

【請求項 2】

前記第1の金属酸化物がジルコニアであり、前記第2の金属酸化物がセリアである、請求項1に記載の金属酸化物粒子。

【請求項 3】

2. 3 μ m～8. 1 μ mの粒子径を有することを特徴とする、請求項2に記載の金属酸化物粒子。

【請求項 4】

前記中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が100 nm以下である、請求項2又は3に記載の金属酸化物粒子。

【請求項 5】

請求項2～4のいずれかに記載の金属酸化物粒子が貴金属を担持してなる、排ガス浄化触媒。

【請求項 6】

それぞれ異なる等電点を有する第1の金属酸化物のコロイド粒子と第2の金属酸化物のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルであって、前記第2の金属酸化物のコロイド粒子の粒子径が、前記第1の金属酸化物のコロイド粒子の粒子径よりも小さいゾルを提供し、

前記ゾルのpHを、前記第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも前記第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、前記第1の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ、

前記ゾルのpHを、前記第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも前記第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した前記第1の金属酸化物のコロイド粒子の周囲に、前記第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ、そして

得られた凝集物を乾燥及び焼成すること、
を含む、金属酸化物粒子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属酸化物粒子及びその製造方法、並びに排ガス浄化触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物粒子及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から製造される排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等が含まれるが、これらの物質は、CO及びHCを酸化すると同時に、 NO_x を還元できる排ガス浄化触媒によって除去できる。排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属をγ-アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた三元触媒などが知られている。

【0003】

この金属酸化物担体は様々な材料で作ることができるが、従来は高表面積を得るためにアルミナ(Al_2O_3)を使用することが一般的であった。しかしながら近年では、担体の化学的性質を利用して排ガスの浄化を促進するために、セリア(CeO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、チタン(TiO_2)などの様々な他の材料を、アルミナと組み合わせて又は組み合わせないで使用することも提案されている。

【0004】

例えは、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高いときに酸素を吸収でき、排ガス中の酸素濃度が低いときに酸素を放出できる酸素吸蔵能(OSC能)を有する材料を、排ガス浄化触媒のための担体として用いることが行われている。OSC能を有する材料として代表的なものはセリアである。

【0005】

三元触媒の作用によってCO及びHCの酸化と、 NO_x の還元とが効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比(ストイキ)であることが必要であるので、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して理論空燃比付近の酸素濃度を維持することは、三元触媒が排ガス浄化能力を発揮するために好ましい。更に近年の研究によれば、セリアはOSC能を有するだけでなく、その上に担持される貴金属、特に白金との親和性が強いために、この貴金属の粒成長(シンタリング)を抑制できることが見出されている。

【0006】

このように、セリアは排ガス浄化触媒での使用に関して好ましい性質を有するが、この用途において必要とされる耐熱性を有さないことがある。従ってセリア及びジルコニアを固溶体化して耐熱性を高める方法が開発されている(例えは、特許文献1及び2参照)。

【0007】

【特許文献1】特開平10-194742号公報

【特許文献2】特開平6-279027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述のように複数種の材料からなる金属酸化物担体を使用し、それらの性質の組み合わせを使用する場合、これらの複数種の金属酸化物の粒子を混合することができるが、この場合には組み合わされたそれぞれの金属酸化物粒子の大きさが大きいので、それらの金属酸化物の性質を良好に組み合わせることができないことがある。

【0009】

また複数種の異なるコロイド粒子を混合したゾルから実質的に均一な金属酸化物粒子を得ることもできるが、均一な混合が必ずしも最良の結果をもたらすものではない。

【0010】

例えば、セリアとジルコニアが均一に混合した複合金属酸化物は良好なO₂C能及び耐熱性を有することが知られているが、セリアによる白金等の貴金属のシントーリング防止を充分に行えないことがある。すなわち、この複合金属酸化物の表面にはセリア及びジルコニアの両者が存在するので、一部の貴金属はセリア部分ではなくジルコニア部分に担持され、従ってシントーリングが防止されることがある。

【0011】

本発明は、複数種の金属酸化物を有し、それぞれの金属酸化物の性質を良好に發揮できる触媒担体として使用できる金属酸化物粒子及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から得られる排ガス浄化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の金属酸化物粒子は、第1の金属酸化物を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなり、且つ第2の金属酸化物の一次粒子径が、第1の金属酸化物の一次粒子径よりも小さく、特に70%以下、より特に50%以下、更により特に30%以下である。

【0013】

本発明の金属酸化物粒子によれば、中心部と外皮部との組成を変化させることによってそれぞれの金属酸化物が有する性質を組み合わせることを可能にする。また外皮部を主として構成する第2の金属酸化物の一次粒子径が、中心部を主として構成する第1の金属酸化物の一次粒子径よりも小さいことは、第2の金属酸化物によって粒子表面を確実に覆うのに好ましい。これによってこの金属酸化物粒子を触媒担体として使用したときには、担持される触媒金属と第2の金属酸化物との良好な相互作用を得ることができる。

【0014】

尚、中心部と外皮部が含む金属酸化物に関して使用される表現「比較的多く含む」は、中心部と外皮部のそれにおける金属の全モル数に基づくモル分率に関して使用している。従って例えば「第1の金属酸化物を比較的多く含む中心部」は、中心部における第1の金属酸化物を構成する金属のモル分率が、外皮部におけるこの金属のモル分率よりも高いことを意味している。

【0015】

本発明の金属酸化物粒子の1つの態様では、第1の金属酸化物がジルコニアであり、第2の金属酸化物がセリアである。

【0016】

この金属酸化物粒子によれば、中心部のジルコニアによって耐熱性を提供し、また外皮部のセリアによって、この金属酸化物粒子に白金等の貴金属を担持したときに、この貴金属のシントーリングを防止できる。

【0017】

これらの金属酸化物粒子においては、金属酸化物粒子中の金属の全モル数に基づいて、セリウムとジルコニウムのモル分率が合計で、少なくとも85mol%、特に少なくとも90mol%、より特に少なくとも95mol%であってよい。

【0018】

セリアとジルコニアを有する本発明の金属酸化物粒子の1つの態様では、この金属酸化物粒子が2.3μm～8.1μmの粒子径を有する。

【0019】

これは、この金属酸化物粒子に貴金属を担持させてなる排ガス浄化触媒の性能に関して好ましい。

【0020】

またセリアとジルコニアを有する本発明の金属酸化物粒子の他の態様では、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が100nm以下である。

【0021】

これは、この金属酸化物粒子に貴金属を担持させてなる排ガス浄化触媒の性能に関して

好ましい。

【0022】

本発明の排ガス浄化触媒は、セリアとジルコニアを有する本発明のこの金属酸化物粒子が、貴金属、特に白金を担持してなる。

【0023】

この排ガス浄化触媒によれば、セリアと貴金属との親和性によって白金のシンタリングを防止し、良好な触媒性能を提供することができる。

【0024】

本発明の金属酸化物粒子の製造方法は、それぞれ異なる等電点を有する第1の金属酸化物のコロイド粒子と第2の金属酸化物のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルであって、第2の金属酸化物のコロイド粒子の粒子径が、第1の金属酸化物のコロイド粒子の粒子径よりも小さく、特に70%以下、より特に50%以下、更により特に30%以下であるゾルを提供し；ゾルのpHを、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、特に第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点±1.0、より特に等電点±0.5の範囲内まで近づけて、第1の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ；ゾルのpHを、第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した第1の金属酸化物のコロイド粒子の周囲に、第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ；そして得られた凝集物を乾燥及び焼成することを含む。

【0025】

本発明の方法によれば、第1の金属酸化物を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなり、且つ第2の金属酸化物の一次粒子径が、第1の金属酸化物の一次粒子径よりも小さい、金属酸化物粒子を得ることができる。

【0026】

ここで、用語「コロイド粒子」は、液体、特に水に分散している金属酸化物又は酸素に結合した金属を有する粒子であって、分散媒を除去し、焼成することによって金属酸化物を生成するものを意味している。この「コロイド粒子」は、一般には1~1000nm、特に1~500nmの直径を有するものとして理解され、例えば100nm未満又は50nm未満の直径を有するものを入手できる。

【0027】

またここで、用語「ゾル」は、コロイド粒子を液体である分散媒に分散させてなる分散系を意味し、コロイド溶液として言及されることもある。ゾルに含まれる分散媒は、水であることが一般的であるが、必要に応じてアルコール、アセチルアセトン等の有機分散媒を含むこともできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明について図1を用いて説明する。ここで図1は本発明の金属酸化物粒子の断面図である。

【0029】

この図1で示されるように、本発明の金属酸化物粒子は、ジルコニアのような第1の金属酸化物を比較的多く含む中心部1（点線で囲まれている部分）と、セリアのような第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部2（点線の外側の部分）とを有する。また、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子（1a、2a）からなっている。

【0030】

この中心部と外皮部とを構成する複数の一次粒子は、本発明の金属酸化物粒子をゾルから形成する場合にはそのゾル中のコロイド粒子に対応するものであり、それぞれの一次粒子の間に明確な境界を有することも有さないこともある。また中心部1と外皮部2との境界は必ずしも明確なものではなく、組成が徐々に変化している部分として現れていてよい。また更に、中心部1と外皮部2との境界部が第1の金属酸化物と第2の金属酸化物と

の混合物、特に固溶体であってもよい。尚、図1では外皮部2が不連続であるように示されているが、これは実質的に連続であってもよい。

【0031】

本発明の金属酸化物粒子を構成する金属酸化物としては任意の金属酸化物を選択することができ、金属酸化物粒子の中心部に保持することが好ましい金属酸化物を第1の金属酸化物として選択し、金属酸化物粒子の外皮部に露出させることができ好ましい金属酸化物を第2の金属酸化物として選択できる。例えば、第1の金属酸化物として好ましいものはジルコニアであり、第2の金属酸化物として好ましいものはセリアである。ここで、ジルコニアは高耐熱性を有し、またセリアは、白金を担持させたときに白金のシンタリングを防止できる。

【0032】

本発明の金属酸化物粒子の外皮部又は中心部が、ジルコニア、セリア及び／又はセリアージルコニア固溶体を含む場合、これらの中心部又は外皮部は、セリウム(Ce)及びジルコニウム(Zr)以外の金属、例えばアルカリ土類金属及び希土類元素からなる群より選択される金属、特にイットリウム(Y)を含むことができる。これらのアルカリ土類金属及び希土類元素、特にイットリウムは、ジルコニア、セリア及び／又はセリアージルコニア固溶体に優れた耐熱性を提供する傾向がある。

【0033】

本発明の排ガス浄化触媒は、本発明の金属酸化物粒子に、白金、ロジウム、パラジウムのような貴金属、特に白金を担持して製造できる。金属酸化物粒子への貴金属の担持は、公知の方法を使用して行うことができるが、例えば貴金属の塩及び／又は錯塩を含有する溶液を吸水担持し、乾燥及び焼成する方法が挙げられる。金属酸化物粒子への貴金属の担持量は、金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%、特に0.1～2質量%であってよい。

【0034】

本発明の排ガス浄化触媒は、それ自体を成形して用いるだけでなく、モノリス担体、例えばセラミックハニカムにコートして用いることもできる。

【0035】

本発明の金属酸化物粒子は、任意の方法で製造できるが、特に本発明の方法によって製造できる。

【0036】

以下ではこの本発明の方法の各工程について説明する。

【0037】

(混合ゾルの提供)

この本発明の方法では、始めに、それぞれ異なる等電点を有する第1の金属酸化物のコロイド粒子と第2の金属酸化物のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルであって、第2の金属酸化物のコロイド粒子の粒子径が、第1の金属酸化物のコロイド粒子の粒子径よりも小さいゾルを提供する。

【0038】

具体的なゾルとしては、金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを加水分解及び縮合して得られる物質を挙げることができる。またアルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル及びセリアゾルのようなゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することもできる。

【0039】

一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによって含有されるコロイド粒子が互いに静電気的に反発して凝集を防ぐようにされている。すなわち等電点がアルカリ側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルを酸性にすることによって安定化している(酸性安定化ゾル)。また等電点が酸性側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルをアルカリ性にすることによって安定化している(アルカリ安定化ゾル)。

【0040】

ここでこのコロイド粒子の等電点は、粒子を構成する酸化物のような材料自体によって限定されるものではなく、コロイド粒子の表面改質、特に有機化合物によるコロイド粒子の表面改質によって任意に設定できるものである。従って本発明の方法で用いる第1及び第2のコロイド粒子は、本発明の適切なpHを有するように任意に選択できる。例えば、これらのコロイド粒子の等電点のpHが、少なくとも3以上、特に4以上、より特に5以上離れているように選択できる。

【0041】

本発明の実施に関して必要なコロイド粒子の等電点は、任意の方法によって得ることができるが、例えは電気泳動光散乱法で測定できる。

【0042】

本発明の方法で使用できる少なくとも2種類のコロイド粒子を含有するゾルは、任意の方法で得ることができるが、特に異なるゾルを混合することによって得ることができます。またこれらのコロイド粒子の混合比は、所望とされる金属酸化物粒子の性質に依存して任意に決定できる。

【0043】

本発明の方法において、金属酸化物粒子に含ませることが好ましいアルカリ土類金属及び希土類のような元素は、コロイド粒子としてだけではなく、金属塩、例えは硝酸塩としても、ゾルに含有させることができる。

【0044】

(第1のコロイド粒子の凝集)

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、第1の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させる。

【0045】

上述のように、一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによってコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。

【0046】

従って本発明でのように、第1の金属酸化物のコロイド粒子と第2の金属酸化物のコロイド粒子とを含有するゾルにおいて、ゾルのpHを第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点付近まで、例えは±1.0の範囲内、特に、±0.5の範囲内にまで変動させると、この第1の金属酸化物のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなつて粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによって第1の金属酸化物のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、第2の金属酸化物のコロイド粒子は比較的大きいゼータ電位を有し、従ってこの第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集は抑制されている。

【0047】

尚、コロイド粒子を凝集させると、凝集させようとするコロイド粒子の等電点を通過するようにゾルのpHを変動させると、ゾルのpHがこの等電点を通過するときにこのコロイド粒子のゼータ電位がゼロになり、従ってこのコロイド粒子の凝集をより確実に行うことができる。

【0048】

ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができる。例えは、酸としては鉱酸、例えは硝酸、塩酸を用いることができ、アルカリとしては、アンモニア水、水酸化ナトリウムを用いることができる。またゾルのpHの調節は、単に複数種のゾルを混合することによっても達成できる。

【0049】

このゾルのpHの調節は、pHメーターでゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリをゾルに添加して達成できる。またこれは、予めサンプリングしたゾルを用いてpH調節

に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それに基づいてゾル全体のために必要とされる酸又はアルカリの量を決定し、ゾル全体に添加することによっても達成できる。

【0050】

〔第2のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、また次に、ゾルのpHを、第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した第1の金属酸化物のコロイド粒子の周囲に、第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させる。

【0051】

凝集した第1の金属酸化物のコロイド粒子を含有するゾルのpHを、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、この第2の金属酸化物のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなつて粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによって第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、第1の金属酸化物のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、第1の金属酸化物のコロイド粒子の凝集が抑制されて、第1の金属酸化物のコロイド粒子の周囲に第2の金属酸化物のコロイド粒子が堆積する。

【0052】

尚、ゾルのpHの調節については上記第1の金属酸化物のコロイド粒子の凝集の場合と同様である。

【0053】

〔凝集物の乾燥及び焼成〕

本発明のこの方法では、最後に、上記のようにして得られる凝集体を乾燥及び焼成することによって、金属酸化物粒子を製造する。

【0054】

ここでこの金属酸化物粒子は、第1の金属酸化物を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなり、且つ外皮部を構成する第2の金属酸化物の一次粒子径が、中心部を構成する第1の金属酸化物の一次粒子径よりも小さい。

【0055】

ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができる。これは例えば、ゾルを120℃のオーブンに入れて達成できる。このようにしてゾルから分散媒を除去及び乾燥して得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を得ることができる。この焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば500～1100℃の温度で行うことができる。

【0056】

以下、本発明を実施例に基づき更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0057】

以下の実験におけるゾルのpHの測定は、pHメーターを使用し、pHメーター電極をゾルに直接に浸漬して行った。ゾル中のコロイド粒子の粒子径は、ベックマン・コールター製のN4型を用いて、動的光散乱法（光子相関法）で測定した。また、得られた金属酸化物粒子（2次粒子）の粒子径は、堀場製作所製レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した。

【0058】

〔実施例1〕

この実施例では、ジルコニアを比較的多く含む中心部とセリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子（セリア（CeO₂）：ジルコニア（ZrO₂）：酸化バリウム（BaO）=58：38：4（重量比））を得て、この金属酸化物粒子に白金を担持させている。ここでは、外皮部を構成するセリアの一次粒子径が29nm、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が47nm、また得られる金属酸化物粒子の粒子径が5.8μm

である。

【0059】

酸性安定化セリアゾル（CeO₂含有率15重量%、多木化学製ニードラール、コロイド粒子径29nm、等電点pH8.5）116.0gと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（ZrO₂含有率10.2重量%、多木化学製、コロイド粒子径47nm、等電点pH3.5）111.7gと、硝酸バリウム1.9gとを混合し、それによって混合ゾルを酸性にして、ジルコニアを凝集させた。

【0060】

その後、搅拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア（NH₃）水溶液を滴下してpHを10にし、セリアを凝集させた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成した。この金属酸化物粒子についてXRD測定を行うと、ジルコニアとセリアのそれぞれのピークが独立に得られた。

【0061】

このようにして得た金属酸化物粒子15gを、150gの水に分散させ、ジニトロジアンミンPt溶液（白金含有率4.4重量%）3.41gを添加して、白金が金属酸化物粒子に対して1.0重量%となるようにし、これを2時間にわたって搅拌した。その後、120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0062】

（実施例2）

この実施例では、ジルコニアを比較的多く含む中心部とセリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子（セリア：ジルコニア：酸化バリウム=58:38:4（重量比））を得て、この金属酸化物粒子に白金を担持させている。ここでは、外皮部を構成するセリアの一次粒子径が29nm、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が95nm、また得られる金属酸化物粒子の粒子径が8.1μmである。

【0063】

原料として、酸性安定化セリアゾル（CeO₂含有率15重量%、多木化学製ニードラール、コロイド粒子径29nm）116.0gと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（ZrO₂含有率11.7重量%、コロイド粒子径95nm）97.4gと、硝酸バリウム1.9gを用いたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0064】

（実施例3）

この実施例では、ジルコニアを比較的多く含む中心部とセリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子（セリア：ジルコニア：酸化バリウム=58:38:4（重量比））を得て、この金属酸化物粒子に白金を担持させている。ここでは、外皮部を構成するセリアの一次粒子径が5nm、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が47nm、また得られる金属酸化物粒子の粒子径が5.4μmである。

【0065】

原料として、酸性安定化セリアゾル（CeO₂含有率15.2重量%、日星産業製、コロイド粒子径5nm）114.4gと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（ZrO₂含有率10.2重量%、多木化学製エコライト、コロイド粒子径47nm）111.7gと、硝酸バリウム1.9gを用いたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0066】

（実施例4）

この実施例では、ジルコニアを比較的多く含む中心部とセリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子（セリア：ジルコニア：酸化バリウム=58:38:4（重量比））を得て、この金属酸化物粒子に白金を担持させている。ここでは、外皮部を構成するセリアの一次粒子径が5nm、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が32nm、また得られる金属酸化物粒子の粒子径が2.3μmである。

【0067】

原料として、酸性安定化セリアゾル（CeO₂含有率15.2重量%、日星産業製、コロイド粒子径5nm）114.4gと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（ZrO₂含有率10.7重量%、コロイド粒子径32nm）106.5gと、硝酸バリウム1.9gを用いたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0068】

（実施例5）

この実施例では、ジルコニアを比較的多く含む中心部とセリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子（セリア：ジルコニア：酸化バリウム=58:38:4（重量比））を得て、この金属酸化物粒子に白金を担持させている。ここでは、外皮部を構成するセリアの一次粒子径が29nm、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が153nm、金属酸化物粒子の粒子径が9.5μmである。

【0069】

原料として、酸性安定化セリアゾル（CeO₂含有率15重量%、多木化学製ニードラール、コロイド粒子径29nm）116.0gと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（ZrO₂含有率10.8重量%、同和鉱業製、コロイド粒子径153nm）105.6gと、硝酸バリウム1.9gを用いたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0070】

（実施例6）

この実施例では、ジルコニアを比較的多く含む中心部とセリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子（セリア：ジルコニア：酸化バリウム=58:38:4（重量比））を得て、この金属酸化物粒子に白金を担持させている。ここでは、外皮部を構成するセリアの一次粒子径が5nm、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が24nm、金属酸化物粒子の粒子径が1.1μmである。

【0071】

原料として、酸性安定化セリアゾル（CeO₂含有率15.2重量%、日星産業製、コロイド粒子径5nm）114.4gと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（ZrO₂含有率6.1重量%、コロイド粒子径24nm）186.9gと、硝酸バリウム1.9gを用いたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0072】

（比較例1）

この比較例では、金属酸化物粒子としてセリア粒子を用い、このセリア粒子に白金を担持させている。

【0073】

水500gに硝酸アンモニウムセリウム80.0gを加え、ここにアンモニア水溶液を滴下してpHを9にして沈殿を生じさせた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成した。このようにして得られた金属酸化物粒子に、実施例1と同様にして1.0重量%の白金を担持させ、得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0074】

（比較例2）

この比較例では、金属酸化物粒子としてセリアージルコニア酸化バリウム固溶体粒子（セリア：ジルコニア：酸化バリウム=58:38:4（重量比））を得て、この固溶体粒子に白金を担持させている。

【0075】

水500gに硝酸アンモニウムセリウム73.89gと、オキシ硝酸ジルコニウム二水和物32.96gと、硝酸バリウム2.53gとを加え、攪拌して均一にした。ここにアンモニア水溶液を滴下してpHを9にして沈殿を生じさせた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成した。このようにして得られた金属酸化物粒子に、実施例1と同様にして1.0重量%の白金を担持させ、得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0076】
〔比較例3〕

この比較例では、ジルコニアを比較的多く含む中心部とセリアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子（セリア：ジルコニア：酸化バリウム=58:38:4（重量比））を得て、この金属酸化物粒子に白金を担持させている。ここでは、外皮部を構成するセリアの一次粒子径が87nm、中心部を構成するジルコニアの一次粒子径が47nm、金属酸化物粒子の粒子径が10.2μmである。

【0077】

原料として、酸性安定化セリアゾル303ml（コロイド粒子径87nm）と、アルカリ安定化ジルコニアゾル（ZrO₂含有率10.2重量%、多木化学製エコライト、コロイド粒子径47nm）67.1gと、硝酸バリウム1.22gを用いたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。但しここで用いた酸性安定化セリアゾルは、硝酸アンモニウムセリウム40gを蒸留水365mlに溶解し、耐圧容器内において120°Cで24時間にわたって熟成を行って得たものである。

【0078】
〔触媒性能評価〕

実施例1～6及び比較例1～3のペレット状触媒に対し、表1の耐久用リッチガス及びリーンガスを1分毎に切り替えて、1,000°Cにおいて5L/分の流量で5時間にわたって耐久を行った。耐久を行った触媒3gに対し、表2の試験用のリッチガス及びリーンガスを0.5Hzで切り替えながら20L/分の流量（空間速度約200,000h⁻¹）で流通させた。これらのガスを25°C/分の速度で昇温させて、C₃H₆の浄化率が50%になる温度（HC-T50）を調べた。また比表面積（SSA）を、BET一点法を用いて測定した。更に、触媒の白金粒子径を、-80°CでのCOパルス吸着法で求めた。得られた結果を表3に示している。

【0079】
【表1】

表1：耐久ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	14.38	4800	1.1	4800	0.3	10
リーンガス	バランス	14.38	1200	0.1	1200	1.1	10

【0080】
【表2】

表2：試験ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.8	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0081】

【表3】

表3：耐久後の触媒評価結果

	ゾル粒子径 [nm] CeO ₂	SSA [m ² /g] ZrO ₂	平均2次粒子径 [μm]	HC-T50 [°C]	Pt粒子径 [nm]
実施例1	29	47	32	5.8	260
実施例2	29	95	25	8.1	273
実施例3	5	47	42	5.4	251
実施例4	5	32	31	2.3	263
実施例5	29	153	21	9.5	311
実施例6	5	24	34	1.1	298
比較例1	—	—	7	—	301
比較例2	—	—	31	—	298
比較例3	87	47	26	10.2	23

【0082】

表3から明らかなように、セリア粒子からなる比較例1の担体は、本発明の実施例1～6の担体と比較して耐熱性が低く、従って比表面積が小さい。

【0083】

また、セリアージルコニア酸化バリウム固溶体からなる比較例2の担体は、比較例1のセリア粒子からなる担体と比較するとジルコニアの存在によって耐熱性が改良されている。しかしながら、同様な比表面積を有する実施例4の担体と比較して担持されている白金の粒子径が大きく、従ってセリアによる白金のシンタリング防止能力が十分に発揮されていない。これは、この固溶体の表面にはセリア及びジルコニアの両者が存在し、一部の白金がセリア部分ではなくジルコニア部分に担持されていることによると考えられる。

【0084】

更に、外皮一中心部の構造を有するが比較的大きいセリアのコロイド粒子と比較的小さいジルコニアのコロイド粒子から作られている比較例3の担体は、同様な比表面積を有する実施例2の担体と比較して担持されている白金の粒子径が大きく、従って白金のシンタリング防止能力が十分に発揮されていない。これは、この比較例3の担体粒子ではセリアの1次粒子径が大きいことによって、セリアが粒子表面を充分に覆っていないことによると考えられる。

【0085】

実施例の中では、ジルコニアの1次粒子径が100 μm以下であり、且つ平均2次粒子径が2.3 μm～8.1 μmである実施例1～4が、H C - T 5 0に関して比較的優れており、すなわち比較的低温でも高い活性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】本発明の金属酸化物粒子を表す断面図である。

【符号の説明】

【0087】

1 … 中心部

1 a … 中心部を構成する1次粒子

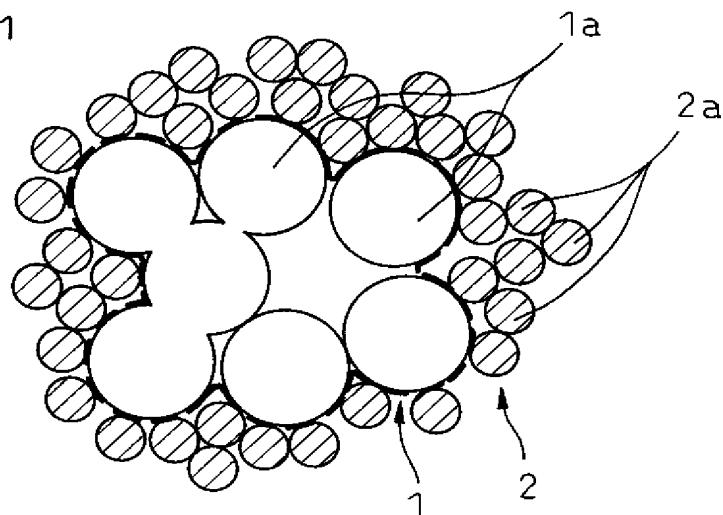
2 … 外皮部

2 a … 外皮部を構成する1次粒子

【書類名】 図面

【図 1】

図1



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 複数種の金属酸化物を有し、それぞれの金属酸化物の性質を良好に発揮できる触媒担体のための金属酸化物粒子及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から得られる排ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】 第1の金属酸化物を比較的多く含む中心部1と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部2とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子(1a、2a)からなり、且つ外皮部を構成する第2の金属酸化物の一次粒子径が、中心部を構成する第1の金属酸化物の一次粒子径よりも小さい、金属酸化物粒子とする。またその製造方法、その金属酸化物粒子を有する排ガス浄化触媒とする。

【選択図】 図1

出願人履歴

000003207

19900827

新規登録

501324786

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社